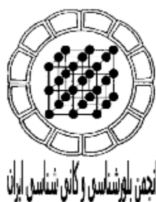
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی ام، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۷۴۳ تا ۷۵۰



سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و بررسی اثر هم افزایی آن‌ها بر تالو آمین اتوکسیله در فرایند تعلیق زدایی از نفت خام

فروغ محمدی، هاله ثنایی‌شعار*، الهام طحان‌پسر

گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱/۳۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۴/۱۸)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شده و ویژگی‌های آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش سنج پرتوی X (XRD)، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) و مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی شد. افزون بر این، عملکرد MNPs-Fe_3O_4 به همراه روکنشگر تالو آمین اتوکسیله (TAE) در تعلیق زدایی نفت خام با آزمایش بطری ارزیابی گردید. ترکیب نانوذرات Fe_3O_4 و TAE بازدهی جدایش آب از نفت را تا ۹۴ درصد بهبود بخشیده و مصرف تعلیق شکن تجاری را کاهش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: *نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4؛ نامیزه آب در نفت خام؛ تعلیق شکن؛ بازدهی تعلیق زدایی؛ تالوآمین اتوکسیله.*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.12.2]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.743]

مقدمه

بیشتر نفت خام استخراج شده به صورت نامیزه (نامیزه) است، بنابراین آب موجود در آن باید جدا شود [۱]. این نامیزه‌ها به دلیل آسیب‌هایی که وارد می‌کنند از جمله خوردگی و مسمومیت کاتالیزورها در عملیات پایین‌دستی پالایشگاه در صنعت نفت بسیار مضر هستند و لازم است پیش از حمل و نقل یا عملیات تصفیه، آب را به طور کامل از نفت خام جدا کرد [۲]. در فرآیند پالایش، نفت خام ورودی با یک آب شستشوی تازه آمیخته می‌شود تا نمک‌های محلول در آب و جامدات آبدوست استخراج شوند. آب موجود در نامیزه نفت خام (نامیزه W/O) اغلب توسط هیدروکربن‌ها به شکل آسفالتین، رزین تثبیت می‌شود. این نامیزه‌سازهای طبیعی روی سطح مشترک آب و روغن جمع شده و باعث می‌شوند که لایه‌های پایدار پیرامون قطره‌های آب تشکیل شوند که از به‌هم پوستن قطره-های آب پراکنده جلوگیری می‌کنند. در فرآیند نمک زدایی پالایشگاه، آب شستشو با نفت خام آمیخته می‌شود تا نمک‌های محلول از بین بروند. تعلیق شکن به نامیزه تزریق شده و کاملاً آمیخته می‌شود. سپس، نامیزه شکسته شده و درپی آن آبگیری نفت خام رخ می‌دهد [۳]. امروزه، تعلیق شکن‌های شیمیایی پرکاربردترین مواد برای حذف نامیزه نامطلوب آب در نفت خام هستند [۴]. از مشکلات استفاده از تعلیق‌شکن تجاری، فرمولبندی شامل حلال آلی آن است که منجربه معایبی از جمله اشتعال پذیری و سمیت می‌شود. از جمله مشکلات دیگر تعلیق شکن‌های تجاری گران بودن آنهاست که هزینه عملیات تصفیه را افزایش می‌دهد [۵].

در چند دهه گذشته، فناوری نقش مهمی در راستای بهبود بسیاری از صنایع و فناوری‌ها، چون علوم محیطی، انرژی، الکترونیک، مواد غذایی، لوازم آرایشی، پزشکی و هوافضا داشته است. در سال های اخیر، صنعت نفت و گاز نیز به طور فزاینده ای به استفاده از فناوری نانو علاقمند شده است [۶]. از جمله

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۳۸۰۴۷۰۳۹۷، نمابر: ۰۶۱۳۳۳۲۹۲۰۰ ، پست الکترونیکی:hsanaei@iauahvaz.ac.ir

پژوهش‌های انجام شده پیرامون استفاده از نانو مواد در فرایند تعلیق شکنی می‌توان به کار پنگ و همکارانش اشاره کرد [۷]

که با پیوند زدن اتیل سلولز فعال سطحی (EC) بر سطح نانوذرات مغناطیسی یک تعلیق شکن نانومغناطیسی به نام M-EC برای تجزیه نامیزه های آب در نفت ارائه کرده، یک تعلیق شکن مغناطیسی جدید و آن را برای حذف آب از نامیزه نفت سنگین رقیق شده بررسی کردند. لی و همکارانش [۸] از واکنش $Fe_3O_4@SiO_2$ با گروه اپوکسی عامل‌دار شده یک تعلیق شکن مغناطیسی جدید، به نام M-۵۰۱۰، سنتز کردند که یک تعلیق شکن تجاری از نوع پلی اتر پلی است و در حال حاضر در میادین نفتی استفاده می‌شود.

نانوذرات مغناطیسی آهن در بسیاری از صنایع از جمله صنایع نفت و گاز به کار گرفته شده اند. روش های متعددی برای سنتز این نانو ذرات به کاررفته است که می توان به روش سل ژل و هم رسوبی اشاره نمود [۹]. در این پژوهش با هدف کاهش استفاده از تعلیق شکن تجاری، از ترکیب موثر نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و تالوآمین اتوکسید (TAE) برای بهبود تعلیق زدایی نامیزه‌های W/O استفاده گردیده است. برای این منظور، تالوآمین اتوکسیله با مول های ۵، ۱۰ و ۱۵ به طور جداگانه با تعلیق شکن و نانوذرات مغناطیسی آمیخته شدند تا نامیزه‌های نفت خام را بشکنند. اثر سه نوع TAE همزمان همراه با مصرف MNPs-Fe_3O_4 بررسی شد.

روش پژوهش

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

$FeCl_2.4H_2O$، $FeCl_3.6H_2O$ و محلول آمونیوم 25% ($NH_3.H_2O$) از شرکت سیگما آلدریچ خریداری و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. نمونه تعلیق شکن تجاری و نفت خام از مخازن جنوب ایران تهیه شد. مشخصه‌ها و ترکیب شیمیایی نمونه نفت خام در جدول ۱ آورده شده است. برای آزمایش‌ها، از آب یونیزدایی شده استفاده گردید. TAE-5، TAE-10 و TAE-15 مورد استفاده در این کار از شرکت کوپلیمر اصفهان تامین شدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و سطحی ذرات در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱ ویژگی‌های نفت خام.

ویژگی‌های فیزیکی/ مقادیر	درصد وزنی
درجه API (انجمن نفت آمریکا) در ۱۵ درجه سانتیگراد	۳۰
وشکسانی در ۲۰ درجه سانتیگراد (mm^2/s)	۳۶
مقدار نمک (P.T.B)	۵
درصد آسفالتین	۴/۵
درصد رزین	۸
درصد ترکیب‌های اشباع	۴۶
درصد ترکیب‌های حلقوی	۳۲
درصد آب و رسوب‌های دیگر	۵

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی تالو آمین اتوکسیله.

TAE	مول گاز اتیلن اکساید	HLB[c]	مقدار آمین کل (TAV)[d]	pH
TAEs-5	۵	۵	۱۰۵-۱۱۵	۸/۹
TAEs-10	۱۰	۵/۱۲	۷۰-۸۰	۸/۹
TAEs-15	۱۵	۳/۱۴	۵۲-۶۲	۸/۹

[c] کمتر از ۱۰ نامیزه‌ساز آب در روغن، بیشتر از ده به عنوان نمیزه‌ساز آب در روغن و تا ۱۵ به عنوان تر کننده

[d] تعداد میلی گرم هیدروکسید پتاسیم معادل قدرت بازی در یک گرم از نمونه.

اندازه و ریختار نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل TESCAN MIRA3-XMU با ولتاژ شتاب‌دهنده ۳۰ –۰٫۲کیلوولت بررسی شد. الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) با پراش سنج Ultima IV (ریگاکو، ژاپن) با استفاده از تابش CuKα (نانومتر ۱٫۵۴۰۶ = λ) ثبت شد. برای بررسی سطح نانوذرات، طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) با طیف‌سنج Perkin-Elmer BX-II با استفاده از قرص KBr ثبت شدند. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، مدل MDKFT (ایران) بررسی گردید.

تهیه آب در نامیزه نفت خام

نامیزه‌های آب در نفت خام با افزودن ۵ درصد حجمی آب به نفت خام در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تهیه شده و هم زن کاملاً آمیخته شدند. نامیزه‌ها برای هفته‌ها بدون جداسازی فاز پایدار بودند.

سنتز $MNPs\text{-}Fe_3O_4$

$MNPs\text{-}Fe_3O_4$ به روش هم رسوبی شیمیایی تهیه شد. برای این منظور، ۳٫۹۸ گرم (۰٫۰۲ مول) $FeCl_2.4H_2O$ و ۱۰٫۸۱ گرم (۰٫۰۴ مول) $FeCl_3.6H_2O$ در ۱۲۰ میلی لیتر آب یونیزدایی شده حل گردیدند. نیتروژن به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۲۵ میلی لیتر بر ثانیه به واکنش دمیده و آمیخته برای ۱۵ دقیقه هم زده شد. محلول نارنجی تیره به دست آمده در یک فلاسک ته گرد سه گردنی منتقل گردید. سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، در مجموع ۱۰۰ میلی لیتر محلول آمونیاک به صورت قطره‌ای با هم زدن شدید (۱۰۰۰ دور در دقیقه) و با حفاظت گاز نیتروژن در ۳۰ دقیقه اضافه شد. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به سرعت هم زده شد. پس از خنک شدن به طور طبیعی و رسیدن به دمای محیط، فرآورده پایانی با یک آهنربا جمع آوری و چند بار با اتانول و آب یونیزدایی شده شسته شد. پس از آن، نانوذرات مغناطیسی (MNP) Fe_3O_4 در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد.

ارزیابی تعلیق شکن

برای بررسی اثر $MNPs\text{-}Fe_3O_4$ و TAEها بر عملکرد تعلیق شکن شیمیایی تجاری نخست نمونه‌ای بدون نانوذرات و دربردارنده ppm ۱۰۰ از تعلیق شکن صنعتی یعنی مرجع ۱۰۰ تهیه گردید. به همین ترتیب، مرجع ۳۰ با تنها ۳۰ درصد تعلیق شکن صنعتی نیز تولید شد. هر دو نمونه به عنوان حالت‌های مرجع انتخاب شدند و نتایج آزمایش عملکرد تعلیق-زدایی با آنها مقایسه شد. پس از آن، مقادیر $MNP\text{-}Fe_3O_4$ و TAEها براساس جدول ۳ به نمونه‌های مرجع ۳۰ اضافه گردید و به ترتیب با دستگاه فراصوت و هم زن کاملا آمیخته شدند. پس از این مرحله، میزان جداسازی آب با آزمون بطری اندازه-گیری شد. موثرترین ترکیب با نتایج آزمایش‌های بطری مشخص شد.

آزمون بطری

تعلیق شکن صنعتی مورد بررسی به ۱۰۰ میلی لیتر نامیزه نفت خام اضافه شد و $MNP\text{-}Fe_3O_4$ همراه با TAEها با یک سرنگ‌ریز به طور جداگانه به نامیزه تزریق شدند. پس از آمیختگی نمونه آماده شده، آن را در یک استوانه مدرج ریخته و سپس روی آهنربای دستی در حمام آبی با دماهای مختلف عملکرد تعلیق‌زدایی در زمان‌های مختلف با اندازه‌گیری آب جدا شده از نامیزه بررسی شد. سرانجام بازدهی تعلیق‌زدایی از رابطه زیر محاسبه شد [۱۰]:

$$DE\ (\%) = V_/ V_0 \times 100 \quad (۱)$$

که در آن V حجم آب جدا شده و V_o حجم آب اولیه است. خطای نسبی در برآورد حجم آب جدا شده از آزمایش بطری حدود ۳ درصد است.

بحث و بررسی

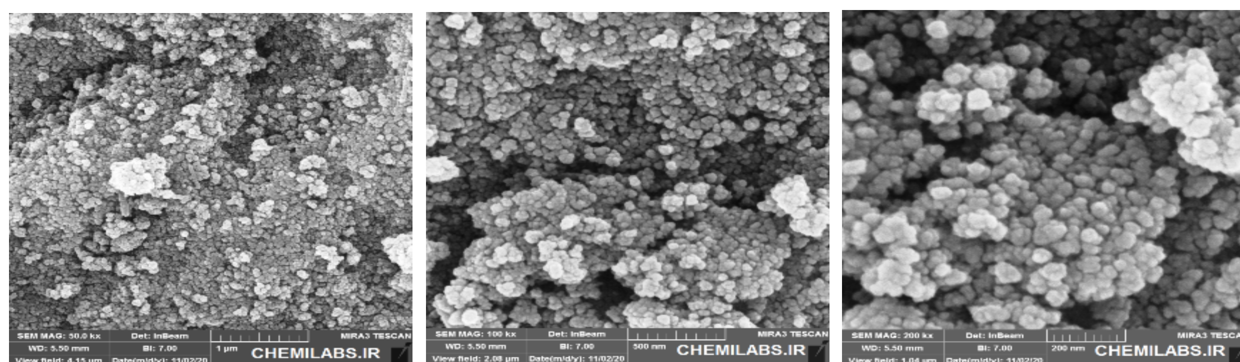
ویژگی‌های $MNP\text{-}Fe_3O_4$ سنتز شده

ریختار $MNPs\text{-}Fe_3O_4$ در شکل ۱ نشان داده شده است. دیده می‌شود که این نانوذرات به صورت ساختارهای کروی هستند [۱۱].

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.12.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.743]

جدول ۳ اثر غلظت‌های مختلف تالوآمین اتوکسیله (برحسب ppm) به همراه ۱ ppm از MNP بر کارایی تعلیق‌زدایی مرجع ۳۰ در دماهای مختلف.

نوع تعلیق شکن	نسبت	۲۵°C		۵۰°C		۷۰°C	
		DE%	زمان (دقیقه)	DE%	زمان (دقیقه)	DE%	زمان (دقیقه)
TAE-5:MNPs	۹:۱	۵۵	۲۰۰	۶۰	۱۲۰	۶۶	۷۰
TAE-10:MNPs	۶:۱	۷۵	۱۶۵	۸۵	۶۰	۹۴	۳۰
TAE-15:MNPs	۳:۱	۶۰	۱۸۰	۶۵	۹۵	۶۸	۵۰

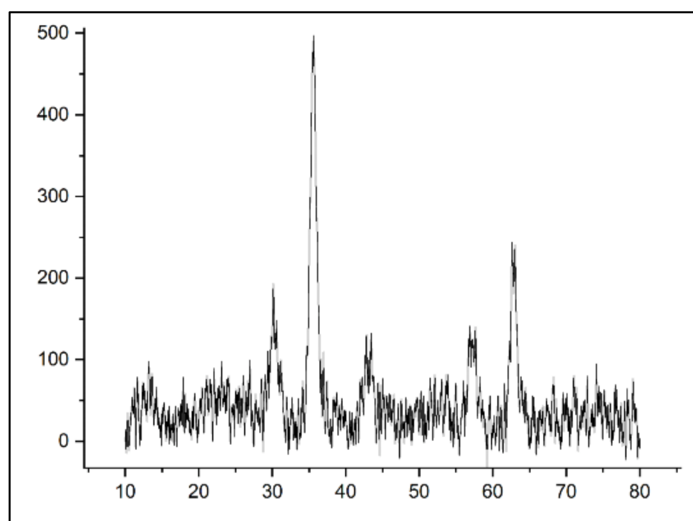


شکل۱ تصاویر FESEM از نانوذرات Fe_3O_4.

شکل ۲ الگوی پراش پرتوایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای پخت ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. بر این اساس، نمونه‌های سنتز شده به صورت تک فاز و خالص هستند. در الگوی‌های پراش پرتو ایکس همه نمونه‌ها، پنج قله اصلی مربوط به صفحه‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار مکعبی Fe_3O_4 هستند که همه با کارت استاندارد JCPDS شماره ۱۹-۰۶۲۹ همخوانی دارند متوسط اندازه ذرات از رابطه دبای - شرر و داده‌های XRD آورده شد [۱۲]:

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \qquad (۲)$$

که D اندازه بلورک نانوذره و K به اصطلاح ضریب شکل و مقدار آن حدود ۰/۹ است؛ λ طول موج پرتوایکس (۱/۵۴۰۶ نانومتر) و β پهنای قله در نیم شدت بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان است؛ θ زاویه براگ آن قله است. براساس اندازه بلورک محاسبه شده برای $MNP\text{-}Fe_3O_4$ برابر با ۸۳ نانومتر است.



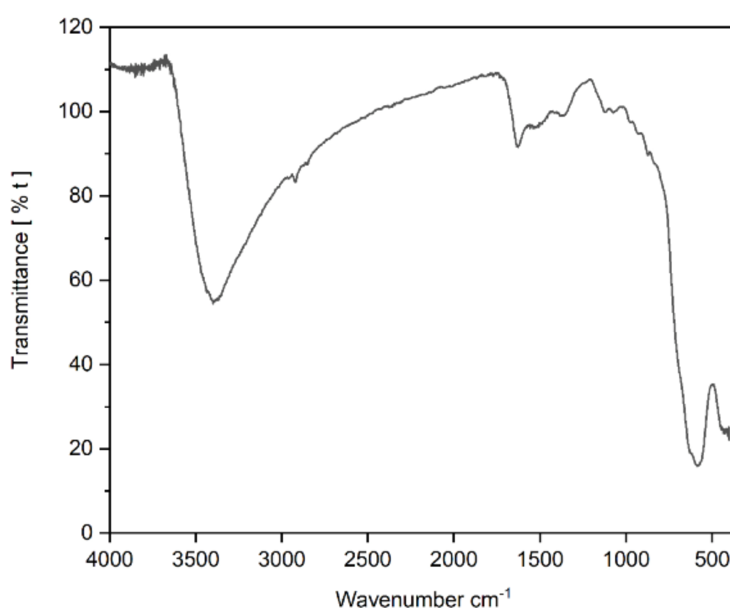
شکل ۲ الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4.

شکل ۳ طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. نوار جذب MNP-Fe_3O_4 در ۳۳۹۷ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH، نوار جذب در ۱۶۳۲ cm^{-1} مربوط به مد کششی O-H و نوار در ۵۸۶ cm^{-1} نشان دهنده مدکششی Fe-O است که تأیید می‌کند که گروه‌های هیدروکسیل سطح MNPs-Fe_3O_4 را پوشانده‌اند [۱۳].

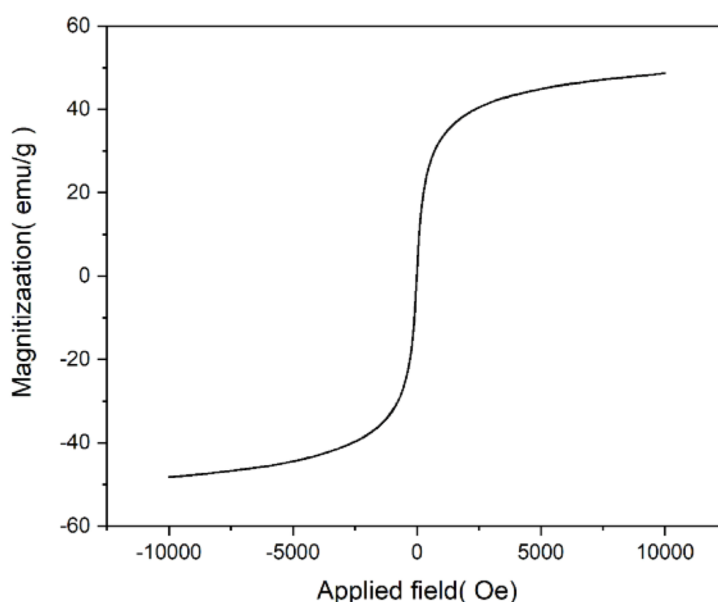
رفتار ابرپارامغناطیس MNPs-Fe_3O_4 با منحنی‌های VSM در شکل ۴ نشان داده شده است. مقدار مغناطیس اشباع نمونه سنتز شده ۴۸٫۶۴ emu/g است [۱۴].

اثر MNPs-Fe_3O_4 بر بازدهی آبگیری

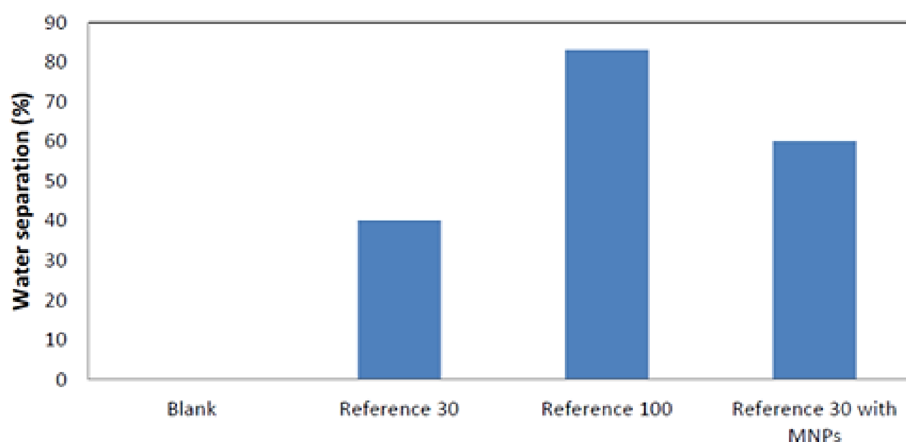
اثر مقدارهای متفاوت MNP-Fe_3O_4 بر تعلیق زدایی در شکل ۵ نشان داده شده است. دیده می‌شود که مقدار بهینه نمونه سنتز شده ۱ ppm است. در مقادیر بیشتر از مقدار بهینه، برهمکنش نانوذرات Fe_3O_4 افزایش یافته و منجر به کاهش فعالیت سطحی آنها می‌شود و سرانجام بازدهی تعلیق‌زدایی کاهش می‌یابد. شکل ۵ کارایی تعلیق‌زدایی را در بهترین شرایط با روش آزمایش بطری نشان می‌دهد. بر این اساس، افزودن ذرات منجر به افزایش ۳۵ درصدی نمونه مرجع ۳۰ می‌شود.



شکل ۳ طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4.



شکل ۴ الگوی VSM نانوذرات Fe_3O_4.

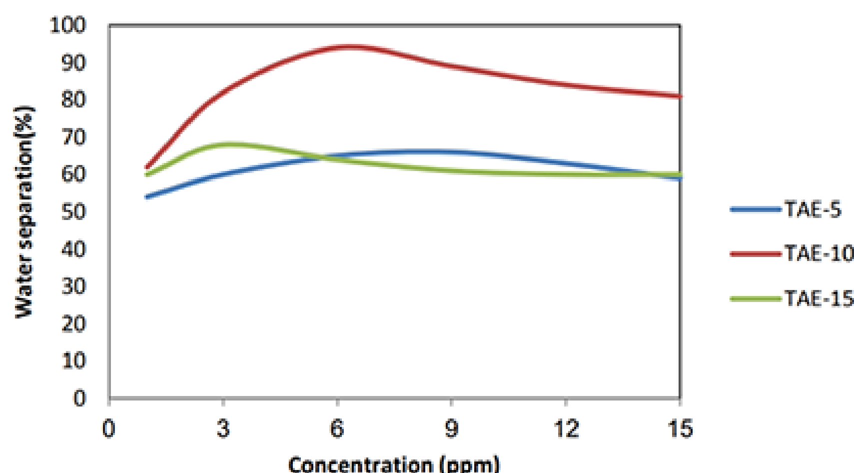


شکل ۵ نتایج آزمایش بطری MNPs در غلظت ۱ ppm بر بازده تعلیق‌زدایی مرجع ۳۰، سایر شرایط: زمان ته‌نشینی: ۲ ساعت، دمای‌حرارت:۷۰ درجه سانتیگراد.

مقدار ۱، ۳، ۶، ۹، ۱۲، ۱۵ ppm از هر سه تالوآمین اتوکسیله و ۱ ppm از $MNP\text{-}Fe_3O_4$ به نمونه مرجع ۳۰ اضافه شد. نتایج موجود در شکل ۶ نشان می‌دهد که نمونه‌های دارای TAE-10 بازدهی بیشتری دارند که می‌توان نتیجه گرفت که TAE-10 در بین روکنشگرهای آزمایش شده بهترین بوده است. این امر را می‌توان بر اساس تراز آبدوستی–چربی دوستی (HLB) روکنشگرهای غیریونی توضیح داد. TAE-5 به دلیل HLB پایین، تمایل کمتری به مهاجرت به فاز میان آب و نفت خام دارد. افزون بر این، TAE-15 دارای HLB بالایی است، با این حال، پیوند هیدروژنی بین گروه OH و آسفالتین باعث ناپایداری قطره‌های آب می‌شود. البته، TAE-15به علت آب دوستی بالا، بیشتر در فاز آبی به دام افتاده و کمتر در فاز میان آب و نفت خام جذب می‌گردد.

اثر دما بر بازدهی تعلیق‌زدایی

برای بررسی اثر دما بر فرایند جدایش آب از نفت، آزمایش بطری برای مرجع ۳۰ در دماهای ۲۵، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد با غلظت بهینه TAE انجام شد (شرایط دیگر یکسان بود). عملکرد غلظت‌های مختلف تالوآمین اتوکسیله برای سه دمای مختلف در جدول ۳ آورده شده است. با افزایش دما از ۲۵ به ۷۰ درجه سانتیگراد، زمان تعلیق زدایی کاهش می‌یابد. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما منجر به کاهش وشکسانی نفت خام و بی ثباتی نامیزه ناشی از میزان حرکت قطره‌های آب می‌شود [۱۵]. افزایش دما حرکت بین دو قطره آب را افزایش می‌دهد و قطره‌ها به هم می‌پیوندند. بنابراین، دمای تعلیق‌زدایی نقش مهمی در میزان جداسازی آب از نامیزه‌های W/O دارد.



شکل۶ اثر غلظت‌های مختلف تالوآمین اتوکسیله (ppm) به همراه نانوذرات مغناطیسی ۱ ppm بر راندمان تعلیق‌زدایی مرجع ۳۰ (آزمایش بطری).

اثر TAE-10 و $MNPs\text{-}Fe_3O_4$ بر بازدهی تعلیق زدایی

چنان که بیان شد، آزمایش بطری بار دیگر برای بررسی اثر زمان ته‌نشینی بر کارایی تعلیق زدایی (٪ DE) در حضور نانوذرات Fe_3O_4 انجام شد. زمان ته‌نشینی برای مقدار بهینه TAEها که منجر به بازدهی ۹۴ درصد گردیده است (بالاترین مقدار ممکن) بررسی شد. زمان ته‌نشینی برای نمونه مرجع ۳۰، دو ساعت به دست آمد، در حالی که نمونه با TAE-10 و $MNP\text{-}Fe_3O_4$ (اضافه شده به مرجع ۳۰) زمان ته‌نشینی حدود ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد داشت.

برداشت

این پژوهش نشان داد که عملکرد تعلیق‌زدایی با استفاده از $MNPs\text{-}Fe_3O_4$ و TAE-10 به شدت افزایش می‌یابد. به دلیل فعالیت بیشتر و آب دوستی نانوذرات نسبت به تعلیق شکن درشت مولکولی، نانوذرات از لایه‌های سطحی آب/نفت عبور می‌کنند و سپس به فاز آب رسیده چگالی فاز آب را افزایش می‌دهند، بنابراین، لایه سطحی از بین می‌رود و آب از نامیزه W/O جدا می‌شود. براساس نتایج، TAE-10 به دلیل HLB مناسب، نسبت به سایر تالو آمین اتوکسیله‌های مورد استفاده در این پژوهش، اثر تعلیق‌زدایی بهتری را نشان داد و مقدار TAE-10 استفاده شده ۶ ppm بود. نانوذرات مغناطیسی و TAE-10 در دمای بالا در بهبود بازدهی تعلیق زدایی عملکرد موثرتری داشتند. یکی از مهمترین ویژگی‌های شیمیایی روکنشگر غیریونی خنثی بودن آن است؛ آنها یون مخالف ندارند، بنابراین باعث خوردگی نمی‌شوند. استفاده همزمان از نانوذرات مغناطیسی و TAE-10 باعث کاهش مقدار مصرفی تعلیق شکن صنعتی و در نتیجه کاهش هزینه فرآوری نفت خام و اثر نامطلوب تعلیق شکن صنعتی بر محیط زیست می‌شود.

قدردانی

از امکانات آزمایشگاهی ارائه شده توسط دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] Atta A.M., Abdullah M.M.S., Al-Lohedan, H.A., Ezzat, A.O., "*Demulsification of heavy crude oil using new nonionic cardanol surfactants*" *J. Mol. Liq.* 13 (2020) 3403.

[2] Fan G., Lyu R., Gao X., Liang C., Wang C., "*MPEG grafted quaternized carboxymethyl chitosan for demulsification of crude oil emulsions*" *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 45867.

[3] Al-Sabagh A.M., Kandile N.G., Noor El-Din M.R., "*Functions of demulsifiers in the petroleum industry*" *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 1144–1163.

[4] Tubuke Mwakasala B. T., Kang W., Yin X., Geng J., Zhao Y., Yang H., "*Demulsifier performance at low temperature in a low permeability reservoir*" *Pet. Sci. Technol.* 34 (2016) 1905.

[5] Inamuddin B. R., Asiri A. M., *Green sustainable process for chemical and environmental engineering and science: biosurfactants for the bioremediation of polluted environments*, *Elsevier*, (2021) pp.107.

[6] Nassar N.N., Hassan A., Vitale G., "*Comparing kinetics and mechanism of adsorption 19 and thermo-oxidative decomposition of Athabasca asphaltenes onto TiO_2, ZrO_2, and CeO_2 20 nanoparticles*" *Appl. Catal.* 484 (2014) 161.

[7] Peng J., Liu Q., Xu Z., Masliyah J., "*Novel magnetic demulsifier for water removal from diluted bitumen emulsion" Energy Fuels.* 26 (2012) 2705.

[8] S. Li, N. Li, S. Yang, F. Liu, J. Zhou, "*The synthesis of a novel magnetic demulsifier and its application for the demulsification of oil-charged industrial wastewaters" J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 94.

[9] Hasanpour A., Niyaifar M., ,Asan M., Amighian J,2012. "*Preparation of Fe_3O_4-ZnO core-shell nanopowders and comparison of their magnetic and optical Properties" Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 20 (4) (2012)759.*

[10] Biniaz P., Farsi M., Rahimpour M.R., "*Demulsification of water in oil emulsion using ionic liquids: Statistical modeling and optimization*" *Fuel*. 56 (2011) 2936.

[11] Liu C., Shan Y., Zhu Y., Chen K., "*Magnetic monolayer film of oleic acid-stabilized Fe_3O_4 particles fabricated via Langmuir-Blodgett technique" Thin Solid Films* .518 (2009) 324.

[12] Liuhua Y., Hao G., Gu J., Zhou S., Zhang N, Jiang W., "*Fe_3O_4/PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and their application*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.4.12.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.4.743]

as sorbents of oil from waste water" *J. Magn. Magn. Mater* 394 (2015),14-21.

[13] S. Naghibi, H. Sahebi, "*Employment of modified Fe_3O_4 nanoparticles using thermo-sensitive polymer for extraction and pre-concentration of cefexime in biological samples."* *Biomed. Chromatogr* 32 (2017) e4082.

[14] Mukhopadhyay A. N., Joshi K., Chattopadhyay G. D.,"*Facile Synthesis of PEG-Coated Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles and their Prevention of the Reduction of Cytochrome C"* *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 142.

[15] Al-Sabagh A., El-Kafrawy A. F., Noor El-Din M., El-Tabay A., E. Fakher, "*Some Factors Affecting the Demulsification Efficiency of Modified Alkyl Benzene Sulfonic Acid in Petroleum Industry". Indian Chem. Eng*. 58 (2016) 61.